

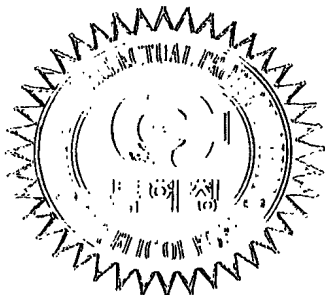
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0001654
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 01월 10일
Date of Application JAN 10, 2003

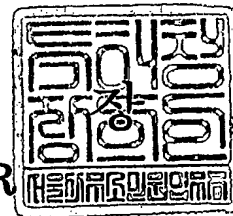
출원인 : 한국화학연구원
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY



2004 년 01 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

990003688

10111010000000000000

0000216500

| 방식 심사 사관 | 답 | 당 | 심 | 사 | 관 |
|----------------|---|---|---|---|---|
| | | | | | |

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2003.01.10

【발명의 국문명칭】 광중합성 조성물 및 이로부터 제조된 광중합성 막

【발명의 영문명칭】 PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND PHOTOPOLYMERIZABLE
FILM PREPARED THEREFROM

【출원인】

【명칭】 한국화학연구원

【출원인코드】 3-1998-007765-1

【대리인】

【성명】 위정호

【대리인코드】 9-1999-000368-8

【포괄위임등록번호】 1999-056335-1

【대리인】

【성명】 장성구

【대리인코드】 9-1998-000514-8

【포괄위임등록번호】 1999-017856-2

【발명자】

【성명의 국문표기】 김은경

【성명의 영문표기】 KIM, Eunkyoung

【주민등록번호】 590108-2178415

【우편번호】 305-330

【주소】 대전광역시 유성구 지족동 열매마을5단지 운암아파트 505-1601

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박지영

【성명의 영문표기】 PARK, Ji Young

【주민등록번호】 781101-2716113

【우편번호】 302-241

【주소】 대전광역시 서구 가수원동 계룡아파트 3-501

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다.

대리인

위정호 (인)

대리인

장성구 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 7 면 7,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 9 항 397,000 원

【합계】 433,000 원

【감면사유】 정부출연연구기관

【감면후 수수료】 216,500 원

【첨부서류】 1.요약서· 명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 광중합성 조성물 및 이로부터 제조된 광중합성 막에 관한 것으로, 굴절률이 높은 방향족 아크릴계 또는 메타크릴계 화합물, 바인더로서의 실록산 전구체-함유 졸겔 용액 또는 투명 고분자 수지, 및 광개시제를 적정량 포함하는, 본 발명의 광중합성 조성물은 광경화시 수축율이 낮으면서도 굴절률 차이가 커서 기록 효과가 우수한 광중합성 막을 제공할 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

광중합성 조성물 및 이로부터 제조된 광중합성 막{PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND PHOTOPOLYMERIZABLE FILM PREPARED THEREFROM}

【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1은 실시예 1에서 제조된 광중합성 막에 홀로그래피법에 의해 그레이팅(grating) 모양을 형성한 후 광학현미경으로 관찰한 사진이고,
- <2> 도 2는 실시예 1에서 제조된 광중합성 막에 홀로그래피법에 의해 V자를 기록한 후 주사현미경으로 관찰한 투과상(transmission image) 및 회절상(diffraction image) 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <3> 본 발명은 광중합성 조성물 및 이로부터 제조된 광중합성 막에 관한 것으로, 구체적으로는 굴절률이 높은 방향족 아크릴계 또는 메타크릴계 화합물, 바인더로서의 실록산 전구체-함유 졸겔 용액 또는 투명 고분자 수지, 및 광개시제를 적정량 포함하는 광중합성 조성물, 및 이로부터 제조된, 광경화시 수축율이 낮으면서도 굴절률 차이가 커서 기록 효과가 우수한 광중합성 막에 관한 것이다.

<4>

정보화시대에 들어와 광화학적 중합이 도료, 인쇄용 기관, 인쇄회로, 집적회로, 정보기록 및 전자기기 분야 등 여러 분야에서 다양하게 사용되고 있다. 광화학적 중합은 중합성 화합물에 빛을 조사하여 중합시키는 기술로, 중합성 화합물에 직접 광조사하여 활성화시킴에 따라 중합을 개시하는 광중합과, 중합성 화합물에 광증감제를 공존시킨 상태에서 광조사하여 광증감제의 성장활성종을 생성시킴에 따라 중합을 수행하는 광증감 중합으로 구분된다. 이러한 광화학적 중합은 중합개시 및 정지가 여기광의 점멸에 의해 제어될 수 있으며, 여기광의 강도나 파장을 적절히 선택함으로써 중합속도나 중합도를 용이하게 제어할 수 있다. 또한, 광화학적 중합은 속도가 빠르며 일반적으로 중합개시 에너지가 낮기 때문에 저온에서도 중합이 가능하다.

<5>

이에 따라, 다양한 광중합성 조성물이 개발되고 있는데, 일례로 국내 특허공개 제1992-4450호는 a) 중합체성 결합제, b) 유리 라디칼에 의해 중합가능하며 적어도 하나의 말단 에틸렌성 이중결합을 갖는 화합물, 및 c) 광개시제로서의 N-헥테로사이클릭 화합물, 티오크산톤 유도체 및 디알킬아미노 화합물을 함유하는 광중합성 조성물을 개시한다. 또한, 국내 특허공개 제1991-17382호, 제1991-1467호, 제1990-3685호, 제1989-10615호 및 제1988-11262호, 및 미국 특허출원 제08/698,142호는 다가 알콜의 아크릴레이트 또는 알카크릴레이트를 주성분으로 하며 자유 라디칼에 의해 중합가능한 아크릴레이트 에스테르와 같은 액상 단량체를 포함하는 광중합성 조성물을 개시하고 있다. 그러나, 이러한 조성물은 단량체들이 중합되면서 광기록시 수축이 일어나 저장된 정보의 해독이 어렵다는 단점을 갖는

다.

<6> 이러한 문제를 해결하기 위하여, 양이온 중합반응을 이용하는 에폭시 중합이 제안되어 수축이 1/2 정도로 감소하였으며(문헌[Waldman et al., "Cationic Ring-Opening Photopolymerization Methods for Volume Hologram Recording", SPIE Vol. 2689, 1996, at 127] 참조); 팽창제라고 불리는 스피로-오르토에스테르(spiro-orthoester) 및 스피로-오르토카보네이트(spiro-orthocarbonate)가 에폭시계 중합성 조성물에 첨가되어 수축이 감소되고 경우에 따라서는 부피가 팽창하는 결과도 발표되었다(문헌[Expanding Monomers: Synthesis, Characterization, and Applications (R. K. Sadhir and R. M. Luck, eds., 1992) 1-25, 237-260]; 및 [T. Takata and T. Endo, "Recent Advances in the Development of Expanding Monomers: Synthesis, Polymerization and Volume Change", Prog. Polym. Sci., Vol. 18, 1993, 839-870] 참조). 미국 특허 제6,221,536호 또한 중합시 수축보상을 가져오기 위해 특정 스피로 화합물 팽창제를 중합성 조성물에 첨가하는 것을 제시한 바 있다.

<7> 그러나, 스피로 화합물의 수축보상은 부분적인 상변화에 의한 것으로 그 효과가 그다지 크지 않고, 특히 개환반응과 그에 따른 분해반응 속도를 제어하기 어렵다는 문제를 갖는다(문헌[C. Bolln et al., "Synthesis and Photoinitiated Cationic Polymerization of 2-methylene-7-phenyl-1,4,6,9-tetraoxaspiro[4,4]nonane," Macromolecules, Vol. 29, 1996, 3111-3116] 참조).

<8> 미국 특허 제4,842,968호는 다공성 유리재료 내에 광이미지 재료를 포함하는

매체를 개시하고 있다. 이 경우 광조사 기록 후 빛에 노출되지 않은 부분을 용매로 제거해야 하는데, 이때 용매 확산, 화학적 반응, 미반응된 단량체 제거의 어려움 등의 문제가 있다.

<9> 미국 특허 제6,268,089호에는, 규소, 티타늄, 게르마늄, 지르코늄, 바나듐 또는 알루미늄계의 유무기 혼성 전구체를 이용한 홀로그래피용 광기록 매질이 제시되어 있으며, 유무기 혼성 전구체가 중합되는 화학반응과 홀로그래피 기록에 이용되는 단량체의 광화학반응을 서로 다른 경로로 일어나게 함으로써 미반응된 단량체의 제거공정을 생략하고, 올리고머를 산화물과 결합시켜 열안정성, 화학적 안정성 및 기계적 강도 등이 향상된 기록막을 제공하는 방법을 개시하고 있다.

<10> 그러나, 이 방법은 유무기 혼성 전구체의 중합반응(열공정) 도중에 광경화성 단량체들이 중합되어 광기록 효율이 떨어지는 문제를 갖는다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<11> 따라서, 본 발명의 목적은 광경화시 수축율이 낮으면서도 굴절률 차이가 커서 기록 효과가 우수한 후막을 제공할 수 있는 광중합성 조성물, 및 이로부터 제조된 광중합성 막을 제공하는 것이다.

【발명의 구성】

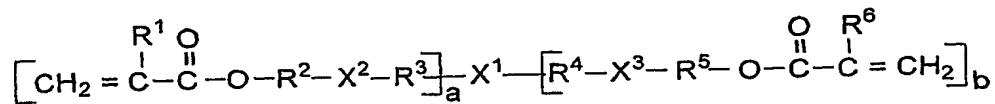
<12> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는,

<13> 1) 하기 화학식 1의 방향족 아크릴계 또는 메타크릴계 화합물, 2) 바인더로

서의 하기 화학식 2의 실록산 전구체로부터 제조되는 졸겔 용액 또는 투명 고분자 수지, 및 3) 광개시제를 포함하는, 광중합성 조성물; 및

<14> 상기 조성물을 기재 위에 코팅한 후 상온 내지 130℃에서 30분 내지 14일 동안 건조시켜 제조된, 광중합성 막을 제공한다:

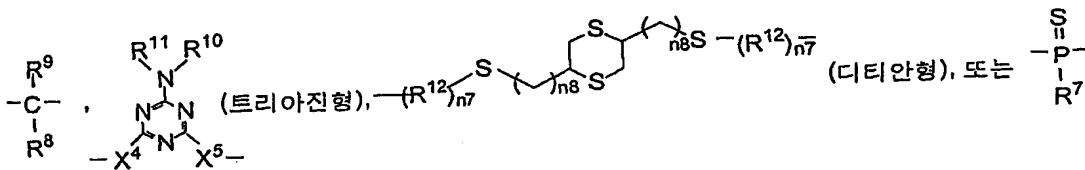
<15> 【화학식 1】



<16> 상기 식에서,

<17> R^1 및 R^6 는 각각 독립적으로 H 또는 $-\text{CH}_3$ 이고;

<18> X^1 은 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$, ,



이고;

<20> X^2 및 X^3 는 임의의 치환체로서, 치환되는 경우 각각 독립적으로 $-\text{C}(=\text{O})\text{S}-$ 또는

$-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-$ (이때 $-\text{S}-$ 와 $-\text{O}-$ 는 R^3 및 R^4 쪽으로 연결)이며;

<21> a 및 b는 각각 0, 1 또는 2이고, 이때 $a+b=2$ 이며;

<22> R^2 및 R^5 는 각각 독립적으로 $(CH_2O)_{n1}$, $(CH_2)_{n1}O$, $(CH_2CH_2O)_{n2}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH---CH}_2\text{O})_{n3} \\ | \end{array}$

(이때 산소 원자는 X^2 및 X^3 쪽으로 연결)이고;

<23> R^3 , R^4 및 R^{12} 는 각각 독립적으로

<24> $\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$, $\text{---}(\text{CH}_2)_{n4}\text{---}$, $\text{---}(\text{CH}_2)_{n6}\text{---}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_{n6}\text{---}$, $\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---CH}_2\text{---}$ 또는 $\text{---CH}_2\text{S---}\langle\bigcirc\rangle\text{---CH}_2$ 이거

나,

<25> 또는 X^1 이 $\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ \text{---P---} \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$ 인 경우 R^3 및 R^4 는 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{O---}$, $\text{---}(\text{CH}_2)_{n9}\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_{n10}$

$\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---S---}$ ($\text{---C}_6\text{H}_4\text{S---}$, 이때 벤젠(C_6H_4)환은 X^2 , X^3 쪽으로 연결)이며

<26> R^7 은 $(C_1\text{---}C_{20})$ 알킬티오 에테르, $\text{---O---}\langle\bigcirc\rangle\text{---S---CH}_3$, $\text{---O---}\langle\bigcirc\rangle\text{---OCH}_3$, $\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$,

$\text{---S---}\langle\bigcirc\rangle\text{---OCH}_3$, $\text{---S---}\langle\bigcirc\rangle\text{---SCH}_3$, $\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---SCH}_3$, $\text{---O---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$, $\text{---S---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$, $\text{CH}_3\text{S---}$, $\text{---SCH}_2\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$,
<27> 또는 $\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$ 이며;

<28> R^8 및 R^9 은 각각 독립적으로 선형 $(C_1\text{---}C_{10})$ 알킬, $(C_3\text{---}C_{10})$ 시클릭알킬, 페닐,

$\text{---CH}_2\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$, 또는 CF_3 이며;

<29> R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 H, $(C_1\text{---}C_{20})$ 알킬, $(C_3\text{---}C_{10})$ 시클릭알킬, 페닐 또는 벤질이

거나, 또는 서로 결합하여 N과 함께 (C₃-C₁₀)시클릭아민을 형성하며;

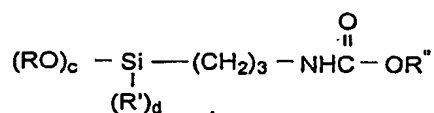
<30> X⁴ 및 X⁵는 임의의 치환체로서, 치환되는 경우 각각 독립적으로 S 또는 O이며;

<31> n₁ 내지 n₄ 및 n₆는 각각 0, 또는 1 내지 20의 정수이고;

<32> n₅, n₇ 및 n₉는 각각 0, 또는 1 내지 10의 정수이고;

<33> n₈ 및 n₁₀은 각각 1 내지 10의 정수이다.

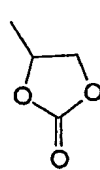
<34> 【화학식 2】



<35> 상기 식에서,

<36> R 및 R'는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 저급알킬기 또는 페닐기이고;

<37> R''는 R과 동일하거나, 또는 -(CH₂-CH₂-O)_{n₁₁}-Y이며;

<38> Y는 R'과 동일하거나, 또는 -CF₃; -SO₂CH₃ 또는  이며;

<39> n₁₁은 1 내지 50의 정수이고;

<40> c 및 d는 각각 0, 1, 2 또는 3이고, 이때 c+d=3이다.

<41> 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<42>

본 발명의 광중합성 조성물은 필수 구성성분으로서 1) 상기 화학식 1의 방향족 아크릴계 또는 메타크릴계 화합물 1 내지 80 중량%, 2) 바인더(화학식 1의 화합물의 호스트)로서의 상기 화학식 2의 실록산 전구체-함유 졸겔 용액 또는 투명 고분자 수지 20 내지 98 중량%, 및 3) 광개시제 0.01 내지 10 중량%를 포함한다.

<43>

본 발명에 사용되는 상기 화학식 1의 화합물은 광중합가능한 단량체로서 광에 의해 중합되면서 이미지를 기록하는 역할을 하며, 방향족으로 치환되어 있어서 굴절을 변화가 큰 반면 부피 변화는 최소화할 수 있는 장점을 갖는다. 이 화합물에 있어서, 바람직하게는, R^2 및 R^5 는 각각 $(CH_2CH_2O)_n$ 이고; X^1 은 $-S-$, $-SO_2-$, 트리아진형 또는 디티안형이고; a 및 b는 각각 1이다.

<44>

상기 화학식 1의 화합물은 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다(국내 특허출원 제2002-43890호 및 국내 특허 제357685호 참조).

<45>

본 발명에 따른 바인더로는 상기 화학식 2의 실록산 전구체를 함유하는 조성물로부터 제조되는 졸겔 용액 또는 투명 고분자 수지를 사용할 수 있다. 화학식 2의 실록산 전구체-함유 졸겔 용액은 공지된 방법에 의해 제조될 수 있는데(국내 특허 제212534호 참조), 구체적으로는, 화학식 2의 실록산 전구체 2내지 80 %, 테트라알콕시실란 2 내지 80중량%, 염산 0.01 내지 30중량% 및 유기용매 0.1 내지 80중량%를 포함하는 혼합물을 상온에서 1시간 내지 10일 동안 격렬하게 교반하고 30 내지 70℃에서 다시 1 내지 10일 동안 교반한 후, 감압하에서 10 내지 60% 범위의 무게로 농축시킴으로써 고점도의 졸겔 조성물을 제조할 수 있다. 이때, 상기 졸겔

조성물에는 트리에톡시페닐실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(GPTMS), 메틸 트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란과 같은 삼반응성 유기알콕시실란 또는 이반응성 유기알콕시실란, 유기실록산 올리고머 플레이크(flake) 또는 이들의 혼합물을 추가로 첨가할 수 있다. 또한, 상기 조성물에 졸겔 반응을 촉진시키기 위하여 아세트산, 트리플루오로아세트산, 기타 유기산, 피리딘, 4-(N,N-디메틸아미노피리딘), 이염화코발트 등의 염기성 촉매를 추가로 첨가할 수 있다.

<46>

바인더로서 투명 고분자 수지를 사용하는 경우에는, 투명 고분자 수지로서 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리술폰 및 폴리아크릴레이트로부터 선택된 1종 이상의 수지를 사용할 수 있다. 또한, 상기 투명 고분자 수지의 용해성을 향상시키기 위하여, 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라히드로푸란, N-메틸피롤리돈, 메틸설폭사이드, N,N-디메틸아세트아미드, 디옥산, 알코올(에탄올, 메탄올 등), 벤젠, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 아세토니트릴 및 물로부터 선택된 1종 이상의 용매를 고분자 수지 1 중량부에 대하여 1 내지 100 중량부의 양으로 사용할 수 있다.

<47>

본 발명에 따른 광개시제는 광에 의해 자유 라디칼 또는 양이온을 발생시키는 개시제로서, 이가큐어(Irgacure) 184, 이가큐어 784, 메틸로센 촉매, 다로큐어(Darocure), 아크리딘, 페나진 및 퀴녹살린으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

<48>

이러한 화학식 1의 방향족 아크릴계 또는 메타크릴계 화합물 1 내지 80

중량%, 화학식 2의 실록산 전구체-함유 졸겔 용액 또는 투명 고분자 수지 20 내지 98 중량%, 및 광개시제 0.01 내지 10 중량%를 상온에서 교반한 후 여과함으로써 본 발명의 투명한 광중합성 조성물을 제조할 수 있다.

<49>

본 발명의 광중합성 조성물은 2-나프틸-1-옥시에틸아크릴레이트, 2(N-카바졸릴-1-옥시에틸)아크릴레이트, N-비닐카바졸, 이소보닐아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 비스카보네이트, 알릴계 단량체, α -메틸스티렌, 스티렌, 디비닐벤젠, 폴리에틸렌옥시메타크릴레이트, 폴리에틸렌옥시아크릴레이트, 폴리에틸렌옥시디아크릴레이트, 알킬렌트리아크릴레이트 및 기타 공지의 불포화기를 갖는 화합물로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 공단량체로서 포함할 수 있다.

<50>

또한, 본 발명에서는 광중합제를 상기 중량에 대하여 0.01 내지 20 중량%를 추가로 함유할 수 있다. 광중합제로는 안트라센, 페릴렌, 메틸 레드, 메틸 오렌지, 메틸렌 블루, 피란 유도체, 아크리딘 화합물, 모노-, 디- 또는 트리-할로메틸 치환된 트리아진 및 퀴나졸리논으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있다(국내 특허공개 제2001-24993호 및 제1989-7118호 참조).

<51>

또한 필요에 따라, 본 발명의 조성물에는 팽창제, 충상 실리케이트, 나노분말, 액정 및 기타 염료 등을 0.01 내지 20 중량%의 양으로 첨가할 수 있으며, 내열 특성, 기계적 특성 및 가공 특성 등을 개선하기 위해 통상의 산화 방지제, 염료, 안료, 윤활제, 증점제 등과 같은 각종 첨가제 및/또는 충전제를 첨가할 수 있다. 또한, 본 발명의 조성물에는 중합반응을 촉진시키기 위한 중합 촉매, 내후성 개량

을 위한 자외선 흡수제 및 착색 방지제 등을 첨가할 수 있다.

<52> 본 발명에 따르면, 이와 같이 제조된 조성물을 기재(예: 유리판, ITO막, 실리콘 웨이퍼, 기타 고체 지지체 등) 위에 코팅(예: 스핀코팅, 바코팅 등)한 후 상온 내지 130℃에서 30분 내지 14일 동안 건조시킴으로써, 광중합성 막을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 200 μ m의 스페이서를 유리판 위에 놓고 광중합성 조성물을 코팅한 후, 상온에서 1일 방치시킨 다음 진공 오븐에 넣고 온도를 서서히 높이면서 100℃에서 8시간 동안 감압 건조시킴으로써, 기계적 특성이 우수하고 투명한 광중합성 막을 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 광중합성 막은 0.0001 내지 30 mm의 두께를 가질 수 있다.

<53> 광중합성 막에 UV나 가시광선 등 광을 조사하면 광에 의해 모노머가 중합되어 굴절률이 상승함으로써 회절효율이 증가하며, 간섭광을 조사하면 홀로그래피 기록이 막 위에 형성되는데, 본 발명에 따른 광중합성 막은 굴절률 변화가 커서 신호 기록이 효율적이며 광중합에 의한 수축율이 낮아 기록신호 해독에 신뢰성이 높다. 특히, 상기 졸겔 용액을 포함하는 광중합성 막은 유기적으로 성형된 실록산 중합체 매트릭스를 제공하므로 광중합시 기계적 특성을 보다 향상시킨다.

<54> 본 발명의 광중합성 조성물 및 광중합성 막은 홀로그래피 시스템, 디스플레이용 동영상 제조 시스템, 볼륨 홀로그램을 이용한 광분리기, 광헤드장치, 액정표시장치, 다단계 그레이팅(grating), 인쇄조판 또는 감광성 내식막, 정보기록막, 광필터 등에 응용가능하다. 그 예로서, 본 발명의 광중합성 조성물로부터 제조된 광중합성 막에 홀로그래피 시스템을 이용하여 그레이팅을 형성할 수 있다.

<55> 또한, 본 발명의 광중합성 조성물에 액정이 혼합된 조성물을 주입하여 밀봉하고 반도체 기판에 유전체막을 형성한 후, 특정 부위가 노출되도록 상기 유전체막에 창을 형성한 다음, 홀로그래피 시스템을 이용하여 노출된 기판 부위에 특정 주기를 갖는 그레이팅을 형성할 수 있다.

<56> 이하, 본 발명을 하기 제조예 및 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

<57> <물성 측정방법>

<58> 1) 수축율: 광중합성 막 일부분에 가시광선(532nm)을 5분간 노출시켜 비노출 영역과의 두께차를 α -스텝(step)으로 측정하여 막 전체 두께에 대한 수축율을 측정하였다.

<59> 2) 회절효율: 광중합성 막의 홀로그래피 특성을 다음과 같이 측정하였다. 다이오드 레이저(532nm)를 기록원으로 사용하였으며, 편광판으로 편광을 조절하고 공간필터를 이용하여 평면파를 사용하였다. 참조광 대 물체광의 강도비는 1:1이고, 박막의 표면 법선에 대해 20° 의 입사각도로 시료에 조사시킴으로써 홀로그램을 기록하였다. 이어, 홀로그램을 참조광에 단독 노광시킴으로써 기록이미지를 관독하였다. 회절효율은 하기 수학식 1에 의해 산출하였다.

<60> 【수학식 1】

$$\text{회절효율} = 100 \times (\text{회절된 빛의 강도}) / (\text{투과된 빛의 강도})$$

<61> 3) 간섭무늬: 홀로그래피 기록에 의한 간섭무늬는 주사현미경과 광학현미경을 사용하여 측정하였다.

<62> 졸겔 용액의 제조

<63> <제조예 1>

<64> 교반기, 분액깔대기 및 온도계가 장착된 3구 내압 유리반응기 중에서, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(GPTMS) 15g, 테트라에톡시실란(TEOS) 12.78g, 메틸트리메톡시실란(MTMS) 8.36g 및 하기 화학식 2a의 화합물 9.17g를 2-메톡시에탄올 20mL와 이소프로필알콜 20mL에 용해시켰다. 0.5N 염산 수용액 5mL를 이 혼합액에 70℃에서 천천히 적가한 후, 질소 분위기를 유지시키며 24시간 동안 교반하여 가수분해 및 응축반응시켰다. 반응물을 감압증류하여 얻어진 무색투명한 유-무기 하이브리드형 졸겔 용액 33.53g(농축후 무게)에 테트라에틸암모늄 퍼클로레이트 0.168g 및 Byk301 0.0168g을 첨가하고 격렬하게 교반하였다. 이 혼합액을 0.45 μ m 필터를 통해 여과하여 투명한 졸겔 용액을 제조하였다.

<65> <제조예 2>

<66> 교반기, 분액깔대기 및 온도계가 장착된 3구 내압 유리반응기 중에서, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(GPTMS) 15g, 테트라메톡시실란(TMOS) 12.78g, 페닐트리메톡시실란 8.36g 및 하기 화학식 2b의 화합물 12g를 2-메톡시에탄올 20mL와 이소프로필알콜 20mL에 용해시켰다. 0.5N 염산 수용액 6mL를 이 혼합액에 70℃에서 천천히 적가한 후, 질소 분위기를 유지시키며 10시간 동안 교반하여 가수분해

및 응축반응시켰다. 반응물을 감압증류하여 얻어진 무색투명한 유-무기 하이브리드형 졸겔 용액 35g(농축후 무게)에 테트라메틸암모늄 퍼클로레이트 0.2g을 첨가하고 격렬하게 교반하였다. 이 혼합액을 0.45 μ m 필터를 통해 여과하여 투명한 졸겔 용액을 제조하였다.

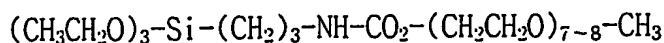
<67> <제조예 3 내지 5>

<68> 하기 표 1에 기재된 바와 같은 화학식 2의 실록산 전구체를 비롯한 구성성분들을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 투명한 졸겔 용액을 제조하였다.

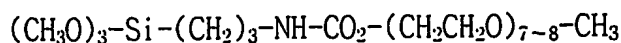
<69> 【표 1】

| 제조예 | 실록산 전구체(g) | 기타 구성성분 (g) | 농축후 무게 |
|-----|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 3 | 화학식 2a의 화합물 (10) | GPTMS (15), TEOS (12.7), MTMS (8.3), 2-메톡시에탄올 (20mL), 이소프로필알콜 (20mL), 0.5N 염산수용액 (5mL), 테트라에틸암모늄 퍼클로레이트 (0.168g), Bvk301 (0.0168g) | 32g |
| 4 | 화학식 2c의 화합물 (9.2) | GPTMS (15), TEOS (12.7), MTMS (8.3), 2-메톡시에탄올 (20mL), 에탄올(10), TNF(10), 0.5N 염산수용액 (5mL), 테트라에틸암모늄 퍼클로레이트 (0.11g), Byk301 (0.0168g), 테트라부틸암모늄(0.08g) | 35g |
| 5 | 화학식 2d의 화합물 (10) | GPTMS (15), TEOS (12.7), MTMS (8.3), 2-메톡시에탄올 (20mL), 이소프로필알콜 (20mL), 0.5N 염산수용액 (5mL), 테트라에틸암모늄 퍼클로레이트 (0.168g), Bvk301 (0.0168g) | 37g |

<70> 【화학식 2a】



<71> 【화학식 2b】



<72> 【화학식 2c】



<73> 【화학식 2d】



<74> 본 발명에 따른 광중합성 조성물 및 막의 제조

<75> <실시예 1>

<76> 상기 제조예 1에서 제조된 졸겔 용액 2g에 하기 화학식 1a의 방향족 메타아크릴레이트 1.34g을 용해시킨 후, 광개시제로서의 이가큐어(Irgacure) 784 0.026g, 및 광개시제의 분해방지제인 3차 부틸하이드로퍼옥사이드 0.0052g(광개시제 중량의 1/5)를 첨가하여 교반하였다. 진한 노란색의 혼합액을 0.45 μm 필터를 통해 여과하여 투명한 광중합성 조성물을 제조하였다.

<77> 이어, 제조된 광중합성 조성물을 200 μm 의 스페이서가 있는 유리표면에 코팅하고 70℃에서 48시간 동안 건조시켜 두께 200 μm 의 투명한 광중합성 막을 제조하였다.

<78> 제조된 광중합성 막의 물성을 측정해 본 결과, 막은 0.9%의 낮은 수축을 및 70%의 높은 회절효율을 나타내었다. 이 광중합성 막에 홀로그래피법에 의해 그레이팅 모양을 형성한 후 광학현미경으로 관찰한 사진을 도 1에, V자를 기록한 후 주사현미경으로 관찰한 투과상 및 회절상 사진을 도 2에 나타내었다.

<79> <실시예 2>

<80> 폴리술폰 15g 및 하기 화학식 1a의 방향족 메타아크릴레이트 10g을 반응용기에 넣고, 클로로포름 40g, 트리클로로에탄 20g, 이가큐어 784 0.2g 을 첨가한 후 상온에서 교반하였다. 진한 노란색의 혼합액을 0.45 μ m 필터를 통해 여과하여 투명한 광중합성 조성물을 제조하였다.

<81> 이어, 제조된 광중합성 조성물을 200 μ m의 스페이서가 있는 유리표면에 코팅하고 50℃에서 1시간 동안 건조시켜 두께 200 μ m의 투명한 광중합성 막을 제조하였다.

<82> 제조된 광중합성 막의 물성을 측정해 본 결과, 막은 1.5%의 낮은 수축율 및 75%의 높은 회절효율을 나타내었다.

<83> <실시예 3>

<84> 상기 제조예 2에서 제조된 졸겔 용액 2g에 하기 화학식 1a의 방향족 메타아크릴레이트 1.34g 및 9-비닐카바졸 0.33g을 용해시킨 후, 이가큐어 784 0.034g, 메틸렌 블루 0.0001g 및 3차 부틸하이드로퍼옥사이드 0.0068g를 첨가하여 교반하였다. 붉은 노란색의 혼합액을 0.45 μ m 필터를 통해 여과하여 투명한 광중합성 조성물을 제조하였다.

<85> 이어, 제조된 광중합성 조성물을 1mm의 스페이서가 있는 유리표면에 코팅하고 50℃에서 10시간 동안 건조시켜 두께 1mm의 투명한 광중합성 막을 제조하였다.

<86> 제조된 광중합성 막의 물성을 측정해 본 결과, 막은 0.6%의 낮은 수축율 및 65%의 높은 회절효율을 나타내었다.

<87> <실시예 4>

<88> 9-비닐카바졸 대신에 1-비닐-2-피롤리디논을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 두께 1mm의 투명한 광중합성 막을 제조하였다.

<89> 제조된 광중합성 막의 물성을 측정해 본 결과, 막은 0.7%의 낮은 수축율 및 50%의 높은 회절효율을 나타내었다.

<90> <실시예 5 내지 14>

<91> 하기 표 2에 기재된 바와 같은 구성성분 및 경화조건을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 또는 2와 동일한 방법으로 투명한 광중합성 조성물 및 광중합성 막을 제조하였다. 제조된 광중합성 막의 물성을 측정하여 표 2에 그 결과를 나타내었다.

<92>

【표 2】

| 실시예 | 구성성분 (g) | 광증합성막 제조조건: 방법/℃/시간 | 두께 (mm) | 수축율 (%) | 회절효율 (%) |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------|------------|-------------|
| 5 | 화합물 ⁽⁵⁾ 1a (1), ⁽¹⁾ PMMA (1.5), 클로로포름 (4), ⁽²⁾ TCE (2), 이가큐어 784 (0.02), 메틸 레드 (0.0002) | 실시예 2/40/4 | 10.15 | 1.5 | 60 |
| 6 | 화합물 1a (1), PMMA (1.5), 클로로포름 (4), TCE (2), 이가큐어 784 (0.02) | 실시예 2/50/2 | 0.1 | 1.2 | 60 |
| 7 | 화합물 1a (0.8), 2-나프틸-1-옥시에틸아크릴레이트 (0.2), 폴리술폰 (1.5), 클로로포름 (4), TCE (2), 이가큐어 784 (0.02)) | 실시예 2/60/1 | 0.3 | 0.6 | 70 |
| 8 | 화합물 1a (0.9), N-비닐카바졸 (0.1), 폴리술폰 (1.5), 클로로포름 (4), TCE (2), 이가큐어 784 (0.02) | 실시예 2/40/4 | 0.2 | 0.5 | 70 |
| 9 | 화합물 1a (0.9), N-비닐카바졸 (0.1), 제조예 2의 졸겔용액 (1.5), 이가큐어 784 (0.02), 메틸 레드 (0.0002) | 실시예 1/70/24 | 1 | 0.5 | 70 |
| 10 | 화합물 ⁽⁵⁾ 1b (2), N-비닐카바졸 (0.1), 제조예 2의 졸겔용액 (1.5), 이가큐어 784 (0.02) | 실시예 1/80/48 | 1 | 0.3 | 65 |
| 11 | 화합물 ⁽⁵⁾ 1c (0.9), N-비닐카바졸 (0.1), ⁽⁴⁾ IA (0.1), 제조예 3의 졸겔용액 (1.5), 이가큐어 784 (0.02), 메틸렌 블루 (0.0002) | 실시예 1/70/24 | 0.5 | 0.7 | 80 |
| 12 | 화합물 ⁽⁵⁾ 1d (0.9), N-비닐카바졸 (0.1), 제조예 4의 졸겔용액 (1.5), 이가큐어 784 (0.02), 메틸 레드 (0.0002) | 실시예 1/60/72 | 0.5 | 0.6 | 75 |
| 13 | 화합물 ⁽⁵⁾ 1e (1), ⁽³⁾ NVA (0.1), 제조예 1의 졸겔용액 (2), 이가큐어 184 (0.01), 이가큐어 784 (0.01), 메틸 레드 (0.0001) | 실시예 1/70/32 | 0.5 | 0.6 | 80 |
| 14 | 화합물 ⁽⁵⁾ 1f (0.9), 제조예 5의 졸겔용액(2), 이가큐어 184 (0.01), 이가큐어 784 (0.01) | 실시예 1/100/120 | 0.2 | 0.5 | 70 |

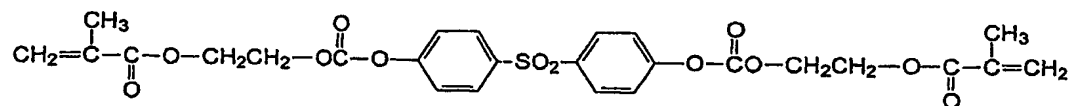
<93>

⁽¹⁾PMMA: 폴리메틸메타크릴레이트, ⁽²⁾TCE: 트리클로로에탄, ⁽³⁾NVA: 2(N-카바졸릴-1-옥시에틸)아크릴레이트, ⁽⁴⁾IA: 이소보닐아크릴레이트, 및

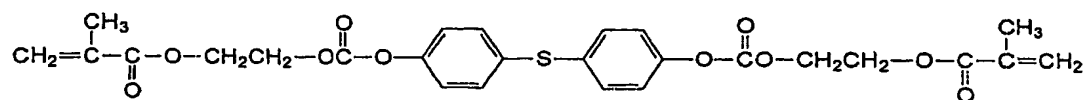
<94>

⁽⁵⁾화합물 1a 내지 1f: 국내 특허공개 제2001-45250호에 개시된 방법으로 합성함.

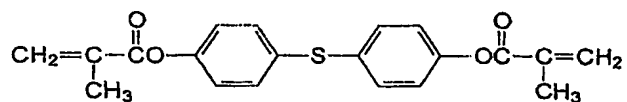
<95> 【화학식 1a】



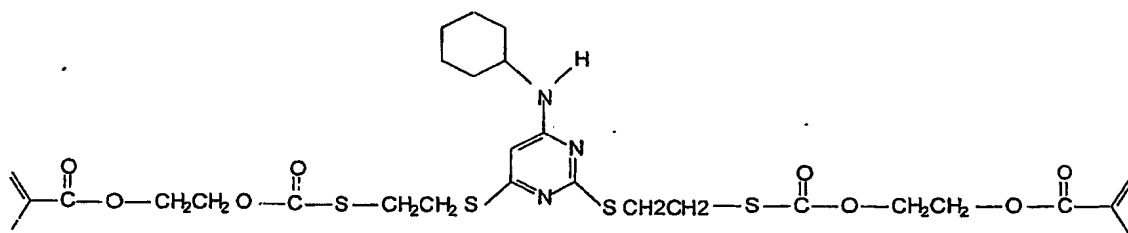
<96> 【화학식 1b】



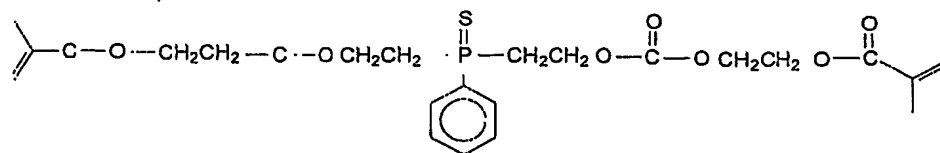
<97> 【화학식 1c】



<98> 【화학식 1d】

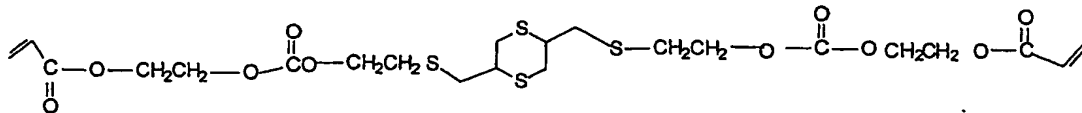


<99> 【화학식 1e】



<100>

【화학식 1f】



【발명의 효과】

<101>

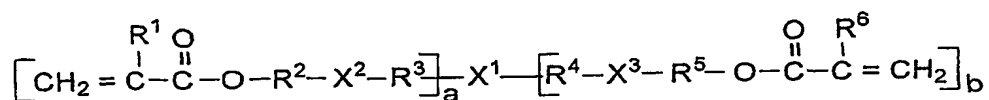
상기 표 2의 결과로부터도 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 광중합성 조성물은 광경화시 수축율이 낮으면서도 굴절률 차이가 커서 기록 효과가 우수한 광중합성 막을 제공할 수 있으며, 제조된 광중합성 막은 홀로그래피 시스템, 디스플레이용 동영상 제조 시스템, 볼륨 홀로그램을 이용한 광분리기, 광헤드장치, 액정표시장치, 다단계 그레이팅, 인쇄조판 또는 감광성 내식막, 정보기록막 등에 유용하게 적용될 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- 1) 하기 화학식 1의 방향족 아크릴계 또는 메타크릴계 화합물, 2) 바인더로서의 하기 화학식 2의 실록산 전구체로부터 제조되는 졸겔 용액 또는 투명 고분자 수지, 및 3) 광개시제를 포함하는, 광중합성 조성물:

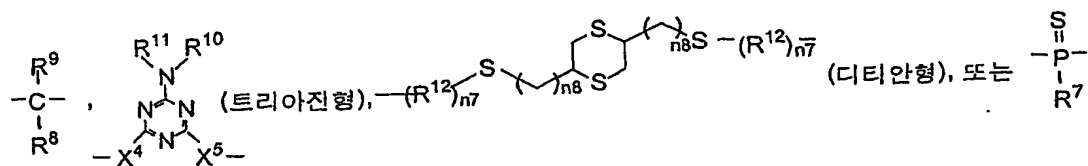
화학식 1



상기 식에서,

R^1 및 R^6 는 각각 독립적으로 H 또는 $-\text{CH}_3$ 이고;

X^1 은 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-$, ,



이고;

X^2 및 X^3 는 임의의 치환체로서, 치환되는 경우 각각 독립적으로 $-\text{C}(=\text{O})\text{S}-$ 또는

$-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{O}-$ (이때 $-\text{S}-$ 와 $-\text{O}-$ 는 R^3 및 R^1 쪽으로 연결)이며;

a 및 b 는 각각 0, 1 또는 2이고, 이때 $a+b=2$ 이며;

R^2 및 R^5 는 각각 독립적으로 $(CH_2O)_{n1}$, $(CH_2)_{n1}O$, $(CH_2CH_2O)_{n2}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{-(CH-CH}_2\text{O)-}_{n3} \\ | \end{array}$

(이때 산소 원자는 X^2 및 X^3 쪽으로 연결)이고;

R^3 , R^4 및 R^{12} 는 각각 독립적으로

$\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$, $\text{---(CH}_2\text{)}_{n4}\text{---}$, $\text{---(CH}_2\text{)}_{n5}\text{---(SCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{n6}\text{---}$, $\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---CH}_2\text{---}$ 또는 $\text{---CH}_2\text{S---}\langle\bigcirc\rangle\text{---CH}_2\text{---}$ 이거

나,

또는 X^1 이 $\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ \text{---P---} \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$ 인 경우 R^3 및 R^4 는 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{O---}$, $\text{---(CH}_2\text{)}_{n9}\text{---(CH}_2\text{CH}_2\text{S)}_{n10}\text{---}$

$\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---S---}$ ($\text{---C}_6\text{H}_4\text{S---}$ 이때 벤젠(C_6H_4)환은 X^2 , X^3 쪽으로 연결)이며

R^7 은 $(C_1\text{---}C_{20})$ 알킬티오 에테르, $\text{---O---}\langle\bigcirc\rangle\text{---S---CH}_3$, $\text{---O---}\langle\bigcirc\rangle\text{---OCH}_3$, $\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$,

$\text{---S---}\langle\bigcirc\rangle\text{---OCH}_3$, $\text{---S---}\langle\bigcirc\rangle\text{---SCH}_3$, $\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---SCH}_3$, $\text{---O---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$, $\text{---S---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$, $\text{CH}_3\text{S---}$, $\text{---SCH}_2\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$,
또는 $\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$ 이며;

R^8 및 R^9 은 각각 독립적으로 선형 $(C_1\text{---}C_{10})$ 알킬, $(C_3\text{---}C_{10})$ 시클릭알킬, 페닐,

$\text{---CH}_2\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}$, 또는 CF_3 이며;

R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 H, $(C_1\text{---}C_{20})$ 알킬, $(C_3\text{---}C_{10})$ 시클릭알킬, 페닐 또는 벤질이

거나, 또는 서로 결합하여 N과 함께 (C₃-C₁₀)시클릭아민을 형성하며;

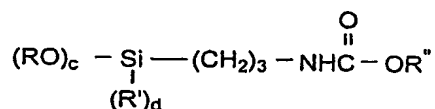
X⁴ 및 X⁵는 임의의 치환체로서, 치환되는 경우 각각 독립적으로 S 또는 O이며;

n₁ 내지 n₄ 및 n₆는 각각 0, 또는 1 내지 20의 정수이고;

n₅, n₇ 및 n₉는 각각 0, 또는 1 내지 10의 정수이고;

n₈ 및 n₁₀은 각각 1 내지 10의 정수이다.

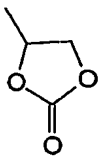
화학식 2



상기 식에서,

R 및 R'는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 저급알킬기 또는 페닐기이고;

R''는 R과 동일하거나, 또는 -(CH₂-CH₂-O)_{n₁₁}-Y이며;

Y는 R'과 동일하거나, 또는 -CF₃, -SO₂CH₃ 또는  이며;

n₁₁은 1 내지 50의 정수이고;

c 및 d는 각각 0, 1, 2 또는 3이고, 이때 c+d=3이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

성분 1), 2), 및 3)을 각각 1 내지 80 중량%, 20 내지 98 중량%, 0.01 내지 10 중량% 및 0.01 내지 10 중량%의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는, 광중합성 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

화학식 1의 화합물에서, R^2 및 R^5 가 각각 $(CH_2CH_2O)_n$ 이고; X^1 이 $-S-$, $-SO_2-$, 트리아진형 또는 디티안형이고; a 및 b가 각각 1인 것을 특징으로 하는, 광중합성 조성물.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

화학식 2의 실록산 전구체-함유 졸겔 용액이, 산 또는 염기 촉매 존재하에서 화학식 2의 실록산 전구체와 테트라알콕시실란을 졸겔 반응시켜 제조된 것임을 특징으로 하는, 광중합성 조성물.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

투명 고분자 수지가 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리술폰 및 폴리아크릴레이트로부터 1종 이상 선택된 것임을 특징으로 하는, 광중합성 조성물.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

바인더로서 투명 고분자 수지를 사용하고, 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라히드로푸란, N-메틸피롤리돈, 메틸설폭사이드, N,N-디메틸아세트아미드, 디옥산, 알코올, 벤젠, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 아세토니트릴 및 물로부터 선택된 1종 이상의 용매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 광중합성 조성물.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

광개시제가 이가큐어(Irgacure) 184, 이가큐어 784, 메틸로센 촉매, 다로큐어(Darocure), 아크리딘, 페나진 및 퀴녹살린으로부터 1종 이상 선택된 것임을 특징으로 하는, 광중합성 조성물.

【청구항 8】

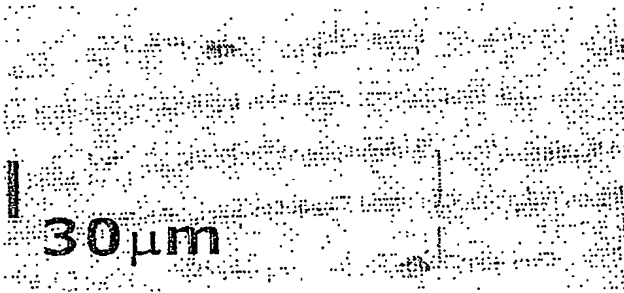
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 조성물을 기재 위에 코팅한 후 상온 내지 130℃에서 30분 내지 14일 동안 건조시켜 제조된, 광중합성 막.

【청구항 9】

제 8 항의 막의 전체 또는 일부분에 광을 조사하여 얻어진 광학 제품.

【도면】

【도 1】



【도 2】

